



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**SÍNTESE DE CRISTAIS LÍQUIDOS IÔNICOS CALAMÍTICOS CONTENDO O
NÚCLEO AZO**

NATAN GLÁUBER FILIPPI

Florianópolis
Julho/2016

NATAN GLÁUBER FILIPPI

**SÍNTESE DE CRISTAIS LÍQUIDOS IÔNICOS CALAMÍTICOS CONTENDO O
NÚCLEO AZO**

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio Supervisionado II (QMC 5512)

Orientador: Prof. Dr. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo
Coorientador: Prof. Dr. Eduard Westphal

Florianópolis
Julho/2016

Natan Gláuber Filippi

**SÍNTESE DE CRISTAIS LÍQUIDOS IÔNICOS CALAMÍTICOS CONTENDO O
NÚCLEO AZO**

Prof. Dr. Alexandre Luis Parize
Coordenador de Estágio do Curso de Química - Bacharelado

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo
Orientador

Prof. Dr. Vanderlei Gageiro Machado

Prof. Dr. Luiz Felipe Schmitz de Souza

Florianópolis
julho/2016

Agradecimentos: Agradeço principalmente a minha mãe, meu pai e toda minha família por nunca ter desistido de mim, mesmo nos momentos mais difíceis, e que nada foi tempo perdido e muito menos será esquecido por mim.

Agradeço também ao professor Hugo e todos dentro do grupo de pesquisa – Coelho, Ratto, Marli, Saul, Eduard, Paola e Priscila - pela ajuda e pela oportunidade que tive de aprender muito durante estes três anos, mesmo com todas as dificuldades, ajudando desde dúvidas em matérias até na parte experimental. Agradeço a todos os professores do departamento de química da UFSC que contribuíram de alguma forma para minha formação.

A todos os meus amigos durante toda a época de graduação – aos 2nai, Kaue, Tutuia, Morgana, Alex e vários outros – Por muitos sábados estudando na BU e mais sábados ainda fazendo festa, eu não teria conseguido chegar aqui sem vocês.

Agradeço ao CNPq, CAPES e INCT-Catalise pela oportunidade e financiamento que foram essenciais para a realização do projeto.

SUMÁRIO

<u>1 INTRODUÇÃO</u>	12
<u>2 REVISÃO DA LITERATURA</u>	12
2.1 Cristais Líquidos	12
<i>2.1.1 Cristais líquidos liotrópicos</i>	13
<i>2.1.2 Cristais líquidos termotrópicos</i>	14
<i>2.1.3 Cristais líquidos iônicos</i>	16
2.2 O núcleo azo, piridínico e imidazólico	18
<u>3 OBJETIVOS</u>	19
3.1 Objetivos Gerais	19
3.2 Objetivos específicos	20
<u>4 METODOLOGIA</u>	21
4.1 Reagentes	21
4.2 Instrumentação	21
4.3 Procedimento Experimental	22
4.4 Caracterização estrutural e das propriedades líquido-cristalinas	31
<u>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</u>	31

5.1 Rotas Sintéticas.....	31
5.1.1 <i>Compostos alvo contendo o núcleo piridínico.....</i>	31
5.1.2 <i>Compostos-alvo neutros e contendo o núcleo imidazólico.....</i>	32
5.2 Discussão mecânica.....	34
5.2.1 <i>Alquilação de Williamson.....</i>	34
5.2.2 <i>Diazotização.....</i>	35
5.3 Propriedades líquido-cristalinas.....	36
5.3.1 <i>Presença de carga.....</i>	39
5.3.2 <i>Localização da carga.....</i>	40
<u>6 CONCLUSÕES.....</u>	40
<u>7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	41
<u>8 ANEXOS.....</u>	I

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1: Estrutura básica de um CL calamítico, mostrando um dos eixos maior que os outros dois.</i>	14
<i>Figura 2: Representação dos três tipos mais comuns de mesofases de compostos calamíticos.</i>	15
<i>Figura 3: Condução eletrônica e iônica em 1D e 2D em CLI esméticos e colunares.</i>	16
<i>Figura 4: Estrutura (a) da piridina e (b) do imidazól, mostrando suas posições relativas.</i>	18
<i>Figura 5: Estrutura das moléculas pretendidas: (a) NN-P-1I, (b) NN-P-10Br, (c) NN-Im-8Br, (d) NN-N-1 e (e) NN-N-10.</i>	19
<i>Figura 6: Texturas observadas em MOLP.</i>	35
<i>Figura 7: Termograma de TGA para os 5 compostos finais.</i>	37
<i>Figura 8: Termograma de DSC para o NN-Im-8Br.</i>	38

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1: Temperaturas e entalpias de transição para as moléculas finais.</i>	36
--	----

LISTA DE ESQUEMAS

<i>Esquema 1: Rota sintética para os compostos finais contendo o núcleo piridinico.</i>	31
<i>Esquema 2: Rota sintética para formação dos finais neutros e imidazólico.</i>	33
<i>Esquema 3: Mecânismo S_N2 para a eterificação de Williamson.</i>	34
<i>Esquema 4: Mecanismo para a formação do sal de diazônio a partir de a anilina.</i>	34

LISTA DE ABREVIATURAS

1D – 1 dimensão
2D – 2 dimensões
Ar – aromático
br – sinal largo
CH₂Cl₂ – diclorometano
CL – Cristal Líquido
CLI – Cristal Líquido iônico
CLL – Cristal Líquido liotrópico
CLT – Cristal Líquido termotrópico
Col – mesofase colunar
d – duplete
dd – duplo duplete
DMF – N,N-dimetilformamida
DNA - ácido desoxirribonucleico
DSC – varredura diferencial de calorimetria
Hex – hexano
im – imidazol
IV - infravermelho
lit – literatura
m – multiplete
MesX – mesofase desconhecida
MOLP – microscopia óptica de luz polarizada
N – mesofase nemática
°C – Graus célsius
p.f. – ponto de fusão
pir – piridina
RMN de ¹³C – ressonância magnética nuclear de carbono 13
RMN de ¹H – ressonância magnética nuclear de hidrogênio 1
s – simpleto
Sm –mesofase esmética

SmA –mesofase esmética A

SmA₂ –mesofase esmética A bicamada

SmC – mesofase esmética C

S_N2 – substituição nucleofílica bimolecular

t – tripleto

TBAB – brometo de tetra-n-butilamônio

temp - temperatura

TGA – análise termogravimétrica

THF – Tetrahidrofurano

UV-Vis – espectroscopia de ultravioleta/visível

λ_{max} – comprimento de onda máximo

RESUMO

Este trabalho envolve a síntese, caracterização e estudo das propriedades líquido-cristalinas de cinco novos azo-compostos, sendo três deles iônicos e dois com a ausência da carga para fins comparativos. Descreve também as rotas sintéticas utilizadas, passando por reações do tipo S_N2 , formação do sal de diazônio e acoplamento azo.

Todos os intermediários e compostos finais foram caracterizados por espectrometria de ressonância magnética nuclear de carbono e hidrogênio (RMN de 1H e ^{13}C), de infravermelho (IV) e por ponto de fusão. Os compostos finais ainda foram submetidos a estudos de suas propriedades mesomórficas pela utilização de análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) e microscopia óptica de luz polarizada (MOLP).

Todos os compostos finais iônicos apresentaram comportamento mesomórfico, apresentando diversos tipos de mesofase num mesmo composto, porém tendo uma baixa temperatura de decomposição. Suas contra-partes neutras não apresentaram este tipo de comportamento, o que propiciou a possibilidade de se estudar o efeito da carga na existência de mesofases.

Palavras-chave: cristais líquidos iônicos, azo, imidazol

1. Introdução

Cristais líquidos iônicos tem ganhado bastante espaço na literatura recente devido a suas distintas propriedades físicas, a possibilidade de aliar a organização de cristais líquidos com a alta polaridade, baixa pressão de vapor e alta estabilidade térmica dos líquidos iônicos. Por isso, apresentam aplicações diversas, como solventes organizados em reação, sensores eletroquímicos e condutores de íons.^{4,5}

Compostos azo ($-N=N-$) têm uma ampla utilização, envolvendo desde indústrias até laboratórios, sendo empregados como corantes e indicadores ácido-base. Estudos indicam que sua isomerização *cis-trans* pode funcionar como um *switch* molecular, gerando uma ampla gama de aplicações^{1,2}.

Os estudos voltados para a aplicações de materiais líquidos cristalinos começaram na década 60. Assim, o inventor James L. Fergason (1934-2008) detém algumas das patentes fundamentais em telas de cristal líquido, que foram depositadas no início dos anos 1970, incluindo a patente número 3114836a, "Dispositivos de visualização, utilizando modulação da luz em cristal líquido". Em 1972, a Liquid Crystal Company International (ILIXCO), fundada por J. Fergason produziu o primeiro relógio moderno com visor de LCD baseada nessa patente.

Como o campo de cristais líquidos tem se ampliado muito nos últimos anos, com uma variada gama de aplicações, é importante saber como se modificar as características estruturais dos compostos para gerar mudanças nas propriedades líquido cristalinas do material, possibilitando a otimização das suas aplicações.

2. Revisão da Literatura

2.1. Cristais Líquidos

Cristais líquidos, também chamados de mesógenos, são considerados o quarto estado da matéria. Substâncias nesse estado preservam a organização espacial e anisotropia do estado sólido, mas ao mesmo tempo apresentam a fluidez característica dos líquidos.^{1,2}

A primeira descrição de um material com comportamento mesomórfico foi feita por Friedrich Richard Kornelius Reinitzer (1858-1927) em 1888, que ao observar o benzoato de colesterila, constatou que haviam dois possíveis pontos de fusão. Um em 145,5 °C, quando ele passava de um sólido para um líquido translúcido, e outro em 178,5 °C, quando passava deste para um líquido transparente. Reinitzer enviou esta amostra ao físico Otto Lehmann (1855-1922), que após diversos estudos, averiguou que realmente haviam dois pontos de fusão e que o líquido translúcido apresentava características anisotrópicas características do estado sólido aliadas à fluidez, cunhando o termo de cristal líquido (CL).¹

Em 1922, afirmou que entre o estado cristalino e a formação do líquido isotrópico existiam diversos tipos de estados de transição, que chamou de mesofases (*meso*=meio). Ele conseguiu estabelecer três tipos diferentes de mesofases: a nemática, a esmética e a colestérica.

Dependendo da estrutura da molécula, ela pode apresentar um ou mais transições de fase antes de se tornar um líquido isotrópico ou passar por um processo de degradação térmica. Dois são os tipos de CL: os CL liotrópicos, nos quais o mesomorfismo ocorre na presença de um solvente e os CL termotrópicos, em que o mesomorfismo aparece através da modificação na temperatura do meio. Neste trabalho, apenas os termotrópicos serão abrangidos.^{1,2}

2.1.1 Cristais Líquidos Liotrópicos

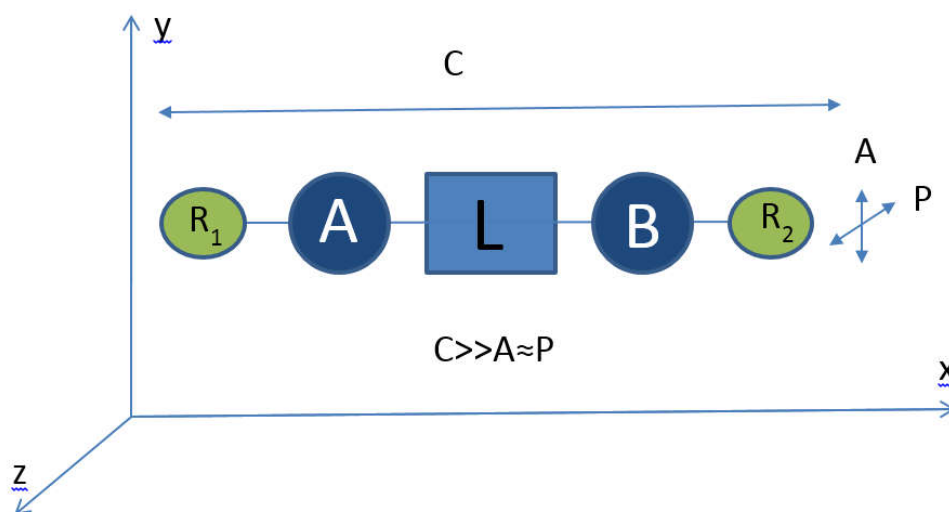
Estes tipos de CL envolvem moléculas anfifílicas que, em determinadas variáveis do meio, normalmente a sua concentração, aliada ao tipo de solvente, temperatura ou pressão, adquirem a característica conhecida como *self-assembly*, ou seja, a organização espontânea das moléculas em estruturas macromoleculares. Moléculas anfifílicas normalmente apresentam este tipo de comportamento, pelo fato de conter uma cabeça polar e uma cauda apolar, ou vice-e-versa. A característica do solvente faz com que elas se organizem em diversos tipos de estruturas diferentes, para minimizar o contato da parte da molécula que é liofóbica e maximizando o contato da parte liofílica. Exemplos deste tipo de CLL são membranas biológicas, a fita hélice do ácido desoxirribonucleico (DNA)^{1,2}

2.1.2 Cristais Líquidos Termotrópicos

Os cristais líquidos termotrópicos, CLT, sofrem mudanças da mesofase por meio da modificação da temperatura, podendo organizar-se em diversos tipos de estruturas. As moléculas podem ter diversas formas, resultando em estruturas tridimensionais e propriedades diferenciadas, entretanto as formas mais usuais são a de discos e bastões. As características estruturais da molécula, como sua anisometria e presença de grupos polares são alguns dos fatores que podem determinar qual tipo de mesofase o material apresentará, bem como o número delas.⁴

Os CLT calamíticos têm um dos eixos mais alongado que os outros dois, tendo a forma aproximada de um bastão. Sua estrutura geral é $R_1-A-L-B-R_2$, em que R_1 e R_2 são grupos terminais, e pelo menos um dos dois deve ser um grupo alquílico (C_nH_{n+2}) ou alcóxi (OC_nH_{n+2}), A e B são núcleos aromáticos ou heteroaromáticos, que podem ser derivados de benzeno, piridina, benzotiodiazol³ e alguns outros heterocíclcos que contenham uma posição alquilável, enquanto L é um grupo conector, normalmente contribuindo para a conjugação dos anéis e a linearidade da molécula, e pode ser de diversos tipos, como azos⁴, acetilenos, ou heterocíclcos como o 1,3,4-oxadiazol⁵. Esta estrutura geral está exemplificada na imagem 1 a seguir.

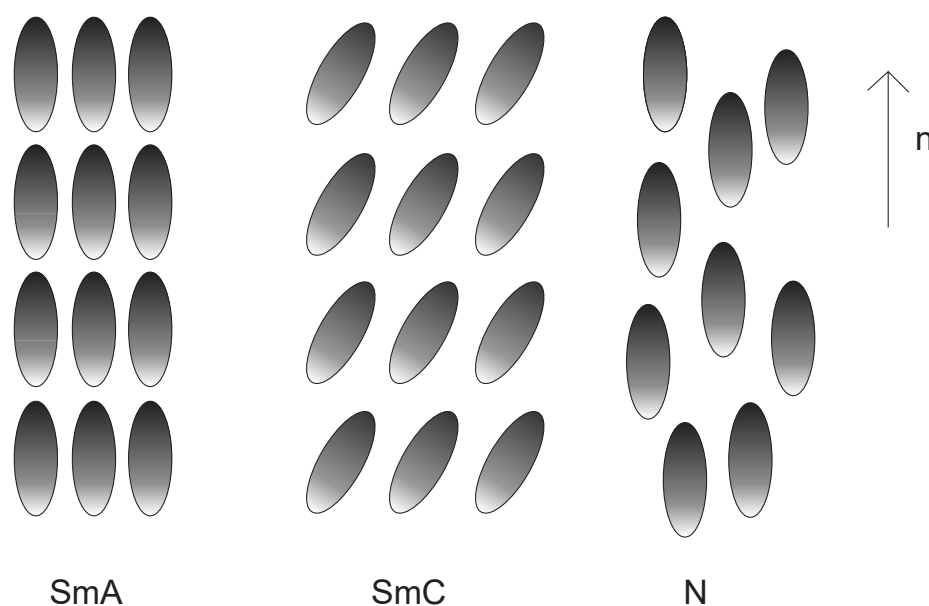
Figura 1: estrutura básica de um CL calamítico, mostrando um dos eixos maior que os outros dois.



A parte da estrutura que contém os anéis e o grupo conector é considerada a parte rígida da molécula, e contribui para interações do tipo π - π *stacking*, enquanto as cadeias alquílicas com rotação livre proveem forças mais fracas, como van der Waals, e geram um aumento da mobilidade da molécula. O aumento da temperatura vai gerar aumento da energia cinética das moléculas e consequentemente uma dissipação das forças mais fracas, porém com a permanência das forças fortes, gerando uma microsegregação. Esta é propiciada pela presença de grupos incompatíveis, e gera o aparecimento de mesofases.⁶ No presente caso, pode-se citar como exemplo de grupos incompatíveis a presença de cadeias alquílicas apolares e de cargas na mesma molécula.

Estes tipos de CLT apresentam três mesofases mais comuns, a nemática (N), que acaba sendo a mais desordenada. Esta fase é caracterizada pela orientação das moléculas com relação a um eixo (n) e a ausência de ordem posicional.

Figura 2: representação dos três tipos mais comuns de mesofases de compostos calamíticos.



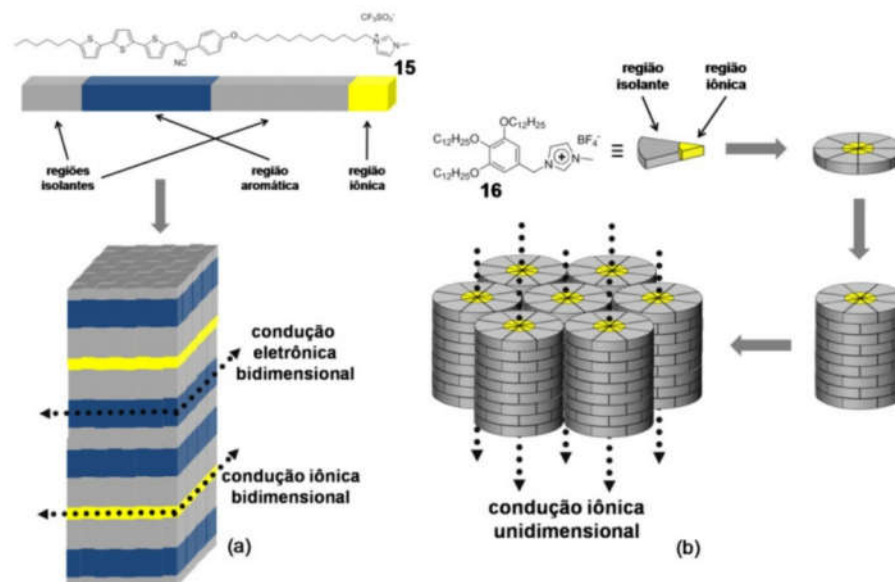
Já as mesofases esmétricas (Sm) contêm certa ordem posicional, em que ocorre a formação de camadas. Para o caso da esmétrica A (SmA), as moléculas são paralelas a este eixo de orientação, enquanto na esmétrica C (SmC) ocorre a inclinação dessas moléculas em um ângulo de 0° a 90° com relação ao eixo de orientação, como observado na figura 2.^{1,7,8}

A caracterização das mesofases é normalmente feita pela observação do CLT em um microscópio óptico de luz polarizada (MOLP), podendo-se observar qual o tipo de textura pelo desvio da luz causado pela organização espacial das moléculas. Outras técnicas que são complementárias e importantes incluem: varredura diferencial de calorimetria (DSC), que mede a temperatura e energia envolvida nas transições de fase, e difração de raios X (XRD), que mede a distância entre as camadas e nos dá informação sobre o arranjo das moléculas na mesofase.

2.1.3 Cristais Líquidos Iônicos

O interesse em CL iônicos (CLI) vem crescendo muito nos últimos anos, por serem uma classe especial de cristais líquidos, que combinam a fluidez e organização dos CL com as conhecidas propriedades de líquidos iônicos, como alta viscosidade, polaridade e baixa pressão de vapor.^{6,8} Estes materiais tem destaque pelo fato de que o ajuste de suas propriedades mesomórficas permite condução elétrica e iônica controlada, pois suas cargas servem como transportador eletrônico, enquanto as cadeias longas servem como isolante, podendo gerar condução eletrônica em 1 ou 2 dimensões,⁷ como ilustrado pela figura 3 a seguir. A condutividade vai depender muito do tipo de contra-íon escolhido, em que aqueles com carga negativa deslocalizada tendem a interagir menos com o cátion, facilitando a passagem de corrente.⁶ É interessante notar que CLI podem fotopolimerizar, gerando materiais condutores, que permitirão seu uso na indústria no futuro próximo. Devido a isso, diversas e novas aplicações estão surgindo para os CLI, como as baterias, células de combustível e capacitores.⁵ Estes tipos de materiais são obtidos através da alquilação de grupos piridínicos ou imidazólicos, quaternização de aminas ou grupos fosfônicos, dentre diversas outras possibilidades.⁶

Figura 3: condução eletrônica e iônica em 1D e 2D em CLI esméticos e colunares (Figura reproduzida da referência número 7, com a autorização do autor).



Aplicações de CLI variam de materiais condutores de íons,⁹ sensores eletroquímicos, e como solventes organizados para reações,¹⁰ promovendo regioseletividade e quimiosseletividade, por exemplo, em reações de Diels-Alder intramoleculares.¹¹

Alguns estudos apresentam a comparação entre CLI e suas contrapartes neutras (ausentes de cargas) e, em diversos casos, a presença de carga tende a estabilizar ou mesmo gerar o aparecimento de mesofases. Outra característica interessante é que as mudanças nas propriedades térmicas, líquido-cristalinas e foto-físicas são observadas dependendo do contra-íon presente. Entretanto, uma das desvantagens observadas para estes materiais é a tendência a sofrer degradação térmica a temperaturas inferiores, quando comparados a CLT neutros, muitas vezes dificultando sua caracterização ou mesmo sua aplicabilidade.

2.2 O NÚCLEO AZO, PIRIDÍNICO E IMIDAZÓLICO

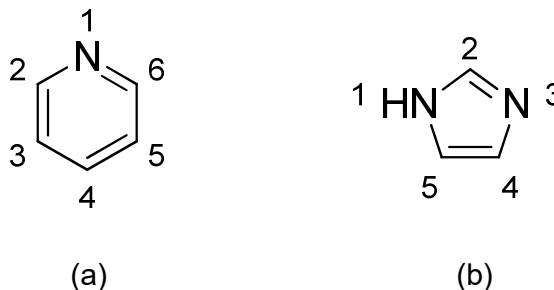
A ligação azo (-N=N-) é conhecida por suas características cromóforas e é utilizada em corantes e indicadores ácido-base. Possui menções na literatura recente que relatam sua capacidade de foto-isomerização reversível *trans-cis-trans*, podendo ser utilizados como *switches* moleculares sensíveis a fótons.¹² Tem aplicações na área de *displays*, dispositivos de armazenamento de dados, entre outros usos.⁸

O Imidazól é um heterociclo aromático de 5 membros, com 3 carbonos e dois nitrogênios nas posições 1,3 do anel, apresentando características levemente básicas. Sua família de compostos tem muitas utilidades, sendo conhecido bloco de construção para materiais biológicos, como o hormônio histamina. Vários fármacos contêm este anel, entre eles antibióticos, drogas antifúngicas e o sedativo Midazolam.^{13,14}

O núcleo imidazólico é muito promissor como candidato a CLI e está presente em alguns trabalhos.^{5,15,16} Alguns autores já avaliaram seu comportamento mesofásico como núcleo central, bem como modificações nas propriedades pela alteração no tamanho de sua cadeia alquílica e efeitos na mudança do contra-íon.¹⁷ Entretanto, poucos relatos existem a respeito da avaliação deste núcleo em posições terminais^{15,16}. No presente trabalho, o respectivo heterociclo será empregado para se avaliar o comportamento de cargas em posições terminais. Este núcleo será acoplado a uma cadeia alquílica pela sua posição 3, gerando uma carga intrínseca.

A piridina é uma base nitrogenada heterocíclica aromática composta por 5 carbonos e um nitrogênio.¹³ Está presente em vitaminas, também é utilizada como precursora para agrotóxicos e fármacos. Seu uso em líquidos-iônicos é reportado em células condutoras solares sensibilizadas por corantes¹¹ e como extrator específico de íons urânio.¹² A alquilação do nitrogênio da piridina gerará a carga intrínseca.

Figura 4: estrutura (a) da piridina e (b) do imidazól, mostrando suas posições relativas



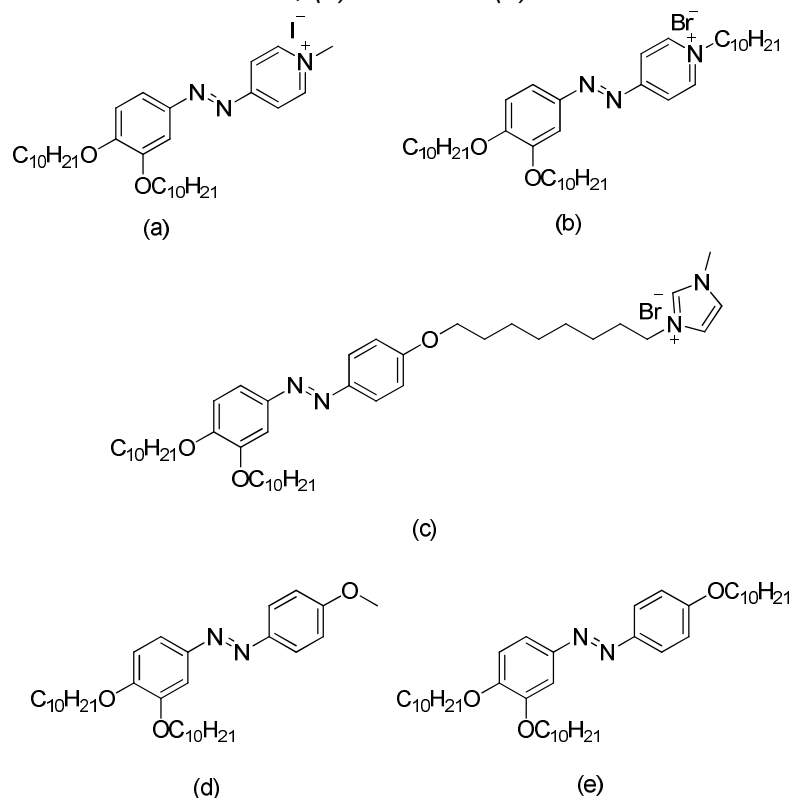
Ambos os heterociclos a serem estudados aparecem na literatura como CLI¹⁸ e, a razão pela qual os entendemos como bons candidatos a CLI relaciona-se à facilidade de alquilação dos nitrogênios e à geração da carga intrínseca.¹³

3 Objetivos

3.1 Objetivo Geral

Sintetizar três novos azo compostos orgânicos iônicos derivados do anel imidazólico ou piridínico, candidatos a apresentarem propriedades líquido-cristalinas (figuras 5a, 5b e 5c). Duas moléculas semelhantes ausentes de carga (figuras 5d e 5e) também serão preparadas a fim de avaliar a influência das características iônicas. Outras moléculas parecidas (com mais ou menos cadeias alquílicas ou diferentes grupos conectores) já foram sintetizadas pelo grupo de pesquisa e junto com estas formarão um estudo mais amplo sobre a relação estrutura-atividade dessas moléculas.

*Figura 5: estrutura das moléculas pretendidas: (a) **NN-P-1I**, (b) **NN-P-10Br**, (c) **NN-Im-8Br**, (d) **NN-N-1** e (e) **NN-N-10***



3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar os intermediários e compostos finais.
- Caracterizar os intermediários e moléculas alvo por ponto de fusão e estudos espectrofotométricos (ressonância magnética nuclear, infravermelho).
- Estudar as propriedades líquido-cristalinas e a estabilidade térmica através de microscopia óptica de luz polarizada (MOLP), análise termogravimétrica (TGA) e varredura diferencial de calorimetria (DSC).
- Analisar os efeitos do tamanho de cadeias e da presença e localização das cargas nas propriedades líquido-cristalinas e estabilidade térmica das moléculas.
- Comparar os resultados obtidos com moléculas semelhantes já sintetizadas, as quais contém maior ou menor número de cadeias alifáticas. A estabilidade das mesofases com outros grupos conectores, como o heterociclo 1,3,4-oxadiazol e ligações tripla $C\equiv C$ já foi avaliada.

4 Metodologia

4.1 Reagentes

Todos os reagentes e solventes utilizados na síntese foram obtidos a partir da Sigma-Aldrich, Vetec e Nuclear, todos com qualidade P.A.

4.2 Instrumentação

Os pontos de fusão e transição foram obtidos a partir de um microscópio óptico de luz polarizada modelo Olympus BX50 acoplado com uma placa de aquecimento Mettler Toledo FP 82HT.

DSC foi utilizado para determinar as temperaturas e energias necessárias para as transições, e foi realizado em um equipamento da TA Instruments DSC Q2000 equipado com um sistema de resfriamento RCS900, sob atmosfera de N_2 (fluxo de $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), com taxa de aquecimento/resfriamento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

A estabilidade térmica foi identificada por TGA, em uma termobalança da marca Shimadzu com um módulo TGA-50. As medidas foram realizadas em vazão de N₂ e na faixa de 30 °C a 900 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

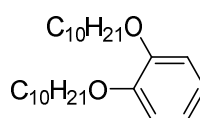
A investigação foi dividida em três partes: a primeira envolve a síntese dos CLI derivados da piridina, a segunda abrange o procedimento para a obtenção dos CLI com o núcleo imidazólico e às moléculas ausentes de carga, assim como a discussão de alguns mecanismos, enquanto a terceira engloba os estudos realizados pela comparação de suas estruturas com suas propriedades líquido-cristalinas.

4.3 Procedimento experimental

A sigla dos compostos finais se baseará na estrutura NN-X-MY, sendo que X indica a neutralidade (N), presença da piridina (P) ou do núcleo imidazólico (Im), M mostra o tamanho da cadeia alquílica ligada ao fenol ou a piridina (1, 8 ou 10) e o Y indicaria a presença e tipo (I ou Br) ou ausência de contra-íons.

As imagens estão apresentadas para facilitar a interpretação espectrométrica. Números abaixo das moléculas se referem aos esquemas 1 e 2. Os deslocamentos do RMN são frente ao trimetilssilano.

1,2-bis-(deciloxi)benzeno:

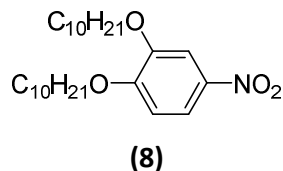


(7)

Para um balão de uma boca foram transferidos o catecol (36,4 mmol, 4g), a butanona (150 mL), o 1-bromodecano (80 mmol, 17,6g) e por fim o K₂CO₃ (145,6 mmol, 20,1g), seguido de quantidade catalítica de TBAB. A reação é aquecida e posta sob refluxo e agitação magnética por 24h. O sistema foi resfriado, filtrado, e o líquido recolhido foi concentrado e recristalizado em etanol, gerando um sólido branco. p.f.: 39,7°C (lit¹⁹: 39°C). Rendimento: 94%. ¹H RMN (CDCl₃ – 400 MHz) δ ppm: 0,89 (t, J = 6,3 Hz, 6H, CH₃), 1,20-1,42 (m, 24H, -CH₂-), 1,47 (m, 4H, -CH₂-), 1,82 (m, 4H, -CH₂CH₂O-), 4,00 (t, J = 6,6 Hz, 4H, -CH₂O-), 6,90 (s, 4H, Ar-H). ¹³C

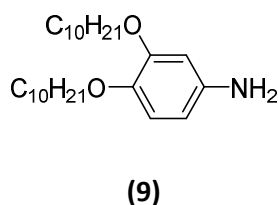
RMN (CDCl_3 – 100 MHz) δ ppm: 14,12; 22,69; 26,05; 29,36; 29,44; 29,59; 29,64; 31,91; 69,25; 114,04; 120,96; 149,20. **IV** (cm^{-1} , Pastilha de KBr): 2922, 2851 (estiramento C-C alifático), 1258 (Estiramento C-O).

3,4-bis-(deciloxi)-1-nitrobenzeno:



Em um balão de duas bocas foi pesado o 1,2-bis-(deciloxi)benzeno (6,75 mmol, 2,63g), dissolvido em pequena quantidade de CH_2Cl_2 (12 mL), seguido de adição do NaNO_2 (0,96 mmol, 66mg). Reação é posta em banho de gelo a -2°C e lento gotejamento de HNO_3 (20,25 mmol, 1,4 mL) é iniciado. Após adição do ácido, reação fica 1h a temperatura ambiente sob intensa agitação magnética. Em seguida adicionou-se 100mL de H_2O e o produto foi extraído com 3x30 mL de CH_2Cl_2 . A fase orgânica é lavada com 60mL de NaHSO_4 , seca, concentrada e recristalizada em etanol. Produto é um sólido amarelo pálido com p.f.: $70,1^\circ\text{C}$ (lit²⁰: $69-71^\circ\text{C}$) e rendimento de 89 %. **^1H RMN** (CDCl_3 – 400 MHz) δ ppm: 0,88 (t, $J = 6,0$ Hz, 6H, CH_3), 1,21-1,35 (m, 24H, $-\text{CH}_2-$), 1,48 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1,85 (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4,05 (t, $J = 6,7$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 4,08 (t, $J = 6,7$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 6,88 (d, $J = 9,0$ Hz, 1H, Ar-H), 7,73 (d, $J = 2,7$ Hz, 1H, Ar-H), 7,88 (dd, $J = 2,7$ Hz e $9,0$ Hz, 1H, Ar-H). **^{13}C RMN** (CDCl_3 – 100 MHz) δ ppm: 14,09; 22,67; 25,89; 28,93; 29,33; 29,56; 31,89; 69,39; 69,43; 108,00; 110,99; 117,63; 141,13; 148,62; 154,66. **IV** (cm^{-1} , Pastilha de KBr): 2955, 2920, 2849 (Estiramento C-C alifático), 1519, 1350 (Estiramento N-O), 1231 (Estiramento C-O).

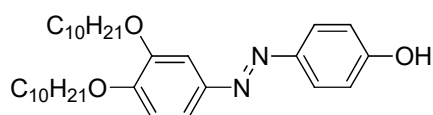
3,4-bis-(deciloxi)-anilina:



3,4-bis-(deciloxi)-1-nitrobenzeno é pesado em um béquer (8,13 mmol, 3,54g), dissolvido em THF (15 mL) e 1 mL de metanol e em seguida transferido ao

reator. Adicionou-se em seguida quantidade catalítica de Pd/C 10%. A suspensão é posta sob agitação e submetida a uma pressão de 120 psi de H₂ por 5h. Em seguida, a suspensão é filtrada em celite e recristalizada em metanol, obtendo-se o produto desejado puro como um sólido rosado com p.f.: 44°C (lit²⁰: 44-45°C). Rendimento: 90%. ¹H RMN (CDCl₃ – 200 MHz) δ ppm: 0,88 (t, *J* = 6,3 Hz, 6H, CH₃), 1,17-1,56 (m, 28H, -CH₂-), 1,79 (m, 4H, -CH₂CH₂O-), 3,93 (m, 4H, -CH₂O), 6,22 (dd, *J* = 2,4 Hz e *J* = 8,2 Hz, 1H, Ar-H), 6,32 (d, *J* = 2,4 Hz, 1H, Ar-H), 6,73 (d, *J* = 8,2 Hz, 1H, Ar-H). ¹³C RMN (CDCl₃ – 50 MHz) δ ppm: 14,08; 22,65; 26,03; 29,32; 29,56; 31,88; 68,89; 70,90; 102,56; 106,76; 117,24; 141,12; 150,53; 190,84. **IV** (cm⁻¹, Pastilha de KBr): 3389, 3302 (estiramento N-H), 2920, 2849 (estiramento C-C alifático), 1276 (estiramento C-O).

(E)-4-((3,4-bis(deciloxi)fenil)diazetil)fenol:



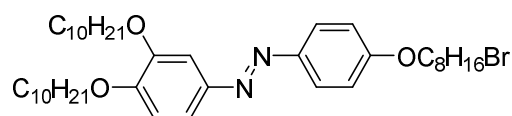
(11)

1) *Diazotização*: Em um balão de 100 mL, foi adicionada a 3,4-bis-(deciloxi)-anilina (2,46 mmol, 1,0 g), mistura de THF/CH₂Cl₂ (30 mL, 1:1) e HBF₄ (1,25 mL), sendo o sistema então resfriado a 10 °C. Em seguida, foi lentamente adicionado o nitrito de tert-butila (5,0 mmol, 0,515 g), ocorrendo lenta precipitação de um sólido. Manteve-se a agitação por mais 20 min. O banho de gelo foi trocado por etanol líquido a - 20 °C, seguido da adição de éter etílico gelado (-20°C) ao balão. Após 5 min o sólido precipitado é filtrado, apresentando-se como um sólido cinza claro (sal de diazônio).

2) *Acoplamento azo*: Realizou-se a pesagem do fenol (2,46 mmol, 230 mg) e de NaOH (5 mmol, 0,2 g), seguido de dissolução em 50 mL de THF e 100 mL de H₂O. A solução resultante é resfriada a 10 °C sob banho de gelo. O sal de diazônio é então adicionado lentamente mantendo-se a agitação e o banho de gelo por mais 15 min. Posteriormente, a reação procede por mais 20 h a temperatura ambiente e agitação constante. O solvente foi evaporado, adicionado água ao balão, e o pH foi ajustado a aproximadamente 4. O produto foi extraído com acetato de etila (3x50 mL). Fase orgânica foi seca e removida a pressão reduzida. Coluna

cromatográfica foi feita utilizando-se Hex/acetato de etila (9:1). Produto é um sólido amarelado com 31 % de rendimento e p.f.: 115-117 °C. $^1\text{H RMN}$ (CDCl_3 – 400 MHz) δ ppm: 0,89 (t, J = 6,3 Hz, 6H, $-\text{CH}_3$), 1,19-1,41 (m, 28H, $-\text{CH}_2-$), 1,48 (m, 4H, $\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}$), 4,09 (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{O}$), 6,06 (s, 1H, Ar-OH), 6,92 (d, J = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 6,98 (d, J = 8,4 Hz, 1H, Ar-H), 7,48 (d, J = 2,0 Hz, 1H, Ar-H), 7,54 (dd, J = 8,4 Hz e J = 2,0 Hz, 1H, Ar-H), 7,83 (d, J = 8,8 Hz, 2H, Ar-H). $^{13}\text{C RMN}$ (CDCl_3 – 100 MHz) δ ppm: 14,11; 29,07; 29,38; 29,56; 29,59; 31,90; 69,09; 69,03; 69,23; 104,04; 112,29; 115,79; 119,80; 124,50; 146,83; 149,35; 151,40; 157,99. **IV** (cm^{-1} , Pastilha de KBr): 3436 (estiramento O-H), 2981, 2849 (estiramento C-C alifático), 1282 (Estiramento C-O).

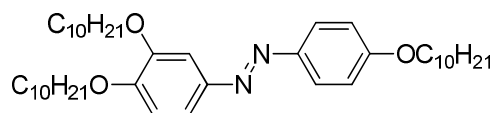
(E)-1-(3,4-bis(deciloxi)fenil)-2-(4-((8-bromooctil)oxi)fenil)diazeno:



(12)

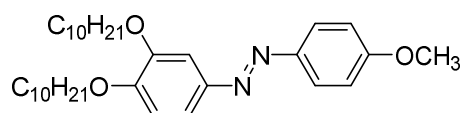
Para um balão de uma boca foram transferidos o (E)-4-((3,4-bis(deciloxi)fenil)diazenil)fenol (0,6 mmol, 0,3g), butanona (20 mL), o 1,8-dibromooctano (1,8 mmol, 0,49 g) e por fim o K_2CO_3 (1,2 mmol, 0,166g). A reação é aquecida e posta sob refluxo e agitação magnética por 24h. O produto **12** foi resfriado, filtrado, concentrado e purificado por coluna cromatográfica com gradiente de hexano puro a hexano/ CH_2Cl_2 (70:30), obtendo-se um sólido amarelado com p.f.: 73°C e rendimento de 70%. $^1\text{H RMN}$ (CDCl_3 – 400 MHz) δ ppm: 0,87 (t, J = 6,3 Hz, 6H, $-\text{CH}_3$), 1,23-1,55 (m, 40H, $-\text{CH}_2-$), 1,87 (m, 6H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3,43 (t, J = 6,7 Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{Br}$), 4,04 (t, J = 6,6 Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}$), 4,08 (t, J = 6,6 Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}$), 4,10 (t, J = 6,6 Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}$), 6,97 (d, J = 8,6 Hz, 1H, Ar-H), 6,99 (d, J = 9,0 Hz, 2H, Ar-H), 7,48 (d, J = 2,0 Hz, 1H, Ar-H), 7,53 (dd, J = 8,6 Hz e J = 2,0 Hz, 1H, Ar-H), 7,87 (d, J = 9,0 Hz, 2H, Ar-H). $^{13}\text{C RMN}$ (CDCl_3 – 100 MHz) δ ppm: 14,11; 22,68; 25,92; 25,99; 26,04; 28,07; 28,67; 29,16; 29,35; 29,41; 29,57; 29,61; 31,91; 32,75; 33,96; 68,18; 69,02; 69,18; 104,12; 112,33; 114,61; 119,69; 124,26; 146,88; 146,96; 149,47; 151,44; 161,06. **IV** (cm^{-1} , Pastilha de KBr): 2920, 2851 (estiramento C-C alifático), 1254, 1231 (Estiramento C-O).

1-(3,4-bis(deciloxi)fenil)-2-(4-(deciloxi)fenil)diazeno (NN-N-10):



Em um balão de 50 mL, foi transferido o (E)-4-((3,4-bis(deciloxi)fenil)diazenil)fenol (0,41 mmol, 0,21 g), dissolvido em acetona (10 mL) e adicionado 1-bromodecano (1,23 mmol, 0,27 g) e K_2CO_3 (0,82 mmol, 0,11 g), em seguida, reação é aquecida a 50 °C por 24 h sob agitação magnética. Após este período, a reação é resfriada, filtrada e o solvente evaporado a pressão reduzida. O produto foi purificado por coluna cromatográfica, com gradiente de hexano a Hex/ CH_2Cl_2 (50:50), obtendo-se um sólido amarelado com 90 % de rendimento. p.f.: Ver tabela 1. **1H RMN** ($CDCl_3$ - 200 MHz) δ ppm: 0,89 (t, J = 6,8 Hz, 9H, $-CH_3$), 1,19-1,54 (m, 42H, $-CH_2-$), 1,85 (m, 6H, $-CH_2CH_2O$), 4,07 (m, 6H, $-OCH_2$), 6,97 (d, J = 8,3 Hz, 1H, Ar-H), 7,00 (d, J = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 7,47 (d, J = 2,2 Hz, 1H, Ar-H), 7,53 (dd, J = 8,3 Hz e J = 2,2 Hz, 1H, Ar-H), 7,87 (d, J = 8,8 Hz, 2H, Ar-H). **^{13}C RMN** ($CDCl_3$ - 50 MHz) δ ppm: 14,11; 22,69; 26,00; 26,02; 26,05; 29,16; 29,22; 29,33; 29,36; 29,39; 29,42; 29,44; 29,54; 29,59; 29,63; 29,66; 31,91; 68,30; 69,03; 69,20; 104,16; 112,35; 114,62; 119,57; 124,26; 146,87; 146,99; 149,49; 151,43; 161,13.

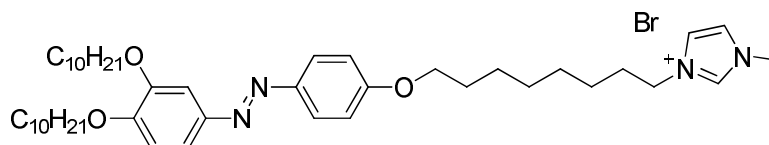
1-(3,4-bis(deciloxi)fenil)-2-(4-metoxifenil)diazeno (NN-N-1):



Em um balão de 50 mL, foi transferido o (E)-4-((3,4-bis(deciloxi)fenil)diazenil)fenol (0,41 mmol, 0,21 g), dissolvido em acetona (10 mL) e adicionado 1-bromodecano (1,23 mmol, 0,27 g) e K_2CO_3 (0,82 mmol, 0,11 g), em seguida, reação é aquecida a 50 °C por 24 h sob agitação magnética. Após este período, a reação é resfriada, filtrada e o solvente evaporado a pressão reduzida. Produto foi purificado por coluna cromatográfica, com gradiente de hexano a Hex/ CH_2Cl_2 (50:50), obtendo-se um sólido amarelado com 92 % de rendimento. p.f.: Ver tabela 1. **1H RMN** ($CDCl_3$ - 400 MHz) δ ppm: 0,90 (t, J = 6,8 Hz, 6H, $-CH_3$), 1,57-1,16 (m, 28H, $-CH_2-$), 1,88 (m, 4H, $-CH_2CH_2O$), 3,89 (s, 3H, $-CH_3$), 4,08 (t, J = 6,6 Hz, 2H, $-CH_2O$), 4,10 (t, J = 6,4 Hz, 2H, $-CH_2O$), 6,97 (d, J = 8,1 Hz, 1H, Ar-H), 7,01 (d, J = 9,0 Hz, 2H, Ar-H), 7,48 (d, J = 1,6 Hz, 1H, Ar-H), 7,53 (dd, J = 8,1 Hz e J = 1,6 Hz,

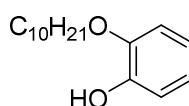
^1H , Ar-H) 7.89 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H, Ar-H). ^{13}C RMN (CDCl_3 - 100 MHz) δ ppm: 14,11; 22,69; 26,00; 26,04; 29,17; 29,35; 29,42; 29,58; 29,62; 29,63; 29,69; 31,91; 55,53; 69,04; 69,20; 104,11; 112,33; 114,13; 119,67; 124,28; 146,95; 147,05; 149,49; 151,50; 161,47. **IV** (cm^{-1} , Pastilha de KBr): 2957, 2920, 2851 (estiramento C-C alifático), 1258 (Estiramento $(\text{CH}_2)_9\text{-O}$), 1229 (Estiramento $\text{CH}_3\text{-O}$).

Brometo de 3-(8-(4-((3,4-bis(decilóxi)fenil)diazetil)fenóxi)octil)-1-metil-1H-imidazol-3-íon(NN-Im-8Br):



(E)-1-(3,4-bis(deciloxi)fenil)-2-(4-((8-bromooctil)oxi)fenil)diazeno(0,70 mmol, 493 mg) previamente sintetizado foi pesado em um balão de 25 mL, seguido da adição de 7 mL de metilimidazol. A reação procedeu por 24 h sob agitação e temperatura de 90 °C. Em seguida, o sistema foi resfriado e vertido em 100 mL de éter etílico. O sólido precipitado foi filtrado e coluna cromatográfica foi realizada em gradiente de CH_2Cl_2 a metanol, obtendo-se um sólido amarelado com rendimento de 87%. p.f.: Ver tabela 1. ^1H RMN (CDCl_3 - 400 MHz) δ ppm: 0,87 (t, $J = 6,8$ Hz, 6H, $-\text{CH}_3$), 1,24-1,50 (m, 40H, $-\text{CH}_2-$), 1,76-1,95 (m, 8H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ e $\text{Im}^+\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 4,01-4,09 (m, 6H, $-\text{CH}_2\text{O}$), 4,11 (s, 3H, $\text{Im}-\text{CH}_3$), 4,32 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H, Im^+CH_2-), 6,96 (d, $J = 8,5$ Hz, 1H, Ar-H), 6,97 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H, Ar-H), 7,24 (s, 1H, $\text{Im}-\text{H}$), 7,30 (s, 1H, $\text{Im}-\text{H}$), 7,46 (d, $J = 2,0$ Hz, 1H, Ar-H), 7,52 (dd, $J = 8,5$ e 2,0 Hz, 1H, Ar-H), 7,85 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H, Ar-H), 10,69 (s, 1H, $\text{Im}-\text{H}$). ^{13}C NMR (CDCl_3 - 100 MHz) δ ppm: 14,37; 22,91; 26,07; 26,24; 26,36; 29,09; 29,26; 29,31; 29,43; 29,54; 29,62; 29,78; 30,47; 32,12; 36,95; 50,35; 68,36; 68,55; 114,88; 121,95; 123,60; 124,49; 137,81; 147,04; 147,10; 161,29; 161,41. **IV** (cm^{-1} , Pastilha de KBr): 3418, 3147, 3077, 2920, 2849, 1229.

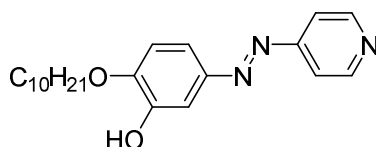
2-(deciloxi)fenol:



(3)

Para um balão de uma boca foram transferidos o catecol (50 mmol, 5,5 g), DMF (10 mL), o 1-bromodecano (58 mmol, 12,8 g) e então o K_2CO_3 (55 mmol, 5,5 g). A reação é aquecida a 95 °C e mantida sob agitação magnética por 8 h. A suspensão foi vertida em água (250 mL) gelada e o produto extraído com clorofórmio (3x50 mL). A fração orgânica foi seca com Na_2SO_4 e concentrada. Purificação por coluna cromatográfica utilizando-se como eluente mistura de Hex/ CH_2Cl_2 (90:10). Produto é um líquido a temperatura ambiente, sendo obtido com rendimento de 52%. **1H RMN** ($CDCl_3$, 400 MHz) δ ppm: 0,88 (t, J = 6,8 Hz, 3H, $-CH_3$), 1,23-1,36 (m, 12H, $-CH_2-$), 1,45 (m, 2H, $-CH_2-$), 1,81 (m, 2H, $-CH_2CH_2O$), 4,03 (t, J = 6,6 Hz, 2H, $-CH_2O$), 5,66 (s, 1H, Ar-OH), 6,86-7,02 (m, 4H, Ar-H). **^{13}C RMN** ($CDCl_3$ – 100 MHz) δ ppm: 14,11; 22,68; 26,02; 29,25; 29,31; 29,38; 29,55; 29,57; 31,89; 68,87; 111,59; 114,42; 120,04; 121,26; 145,82; 145,96. **IV** (cm^{-1} , Pastilha de KBr): 3548 (estiramento O-H), 2926, 2855 (estiramento C-C alifático), 1260 (estiramento C-O).

2-(deciloxi)-5-(piridin-4-ildiazenil)fenol:



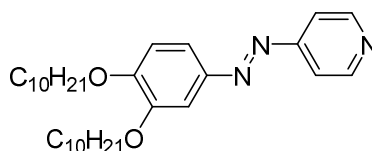
(4)

1) **Diazotização:** Em um balão de 100 mL, a 4-aminopiridina (17 mmol, 1,6 g) foi adicionada e dissolvida em HBF_4 (14 mL), sendo em seguida o sistema resfriado a -5 °C. Em seguida, foi adicionado o $NaNO_2$ (20,0 mmol, 1,38 g) lentamente, permanecendo em agitação por mais 30 min após o termino da adição. O sólido precipitado é filtrado, apresentando-se como um sólido branco (sal de diazônio).

2) **Acoplamento azo:** Em um béquer a parte foi pesado o catecolmonoalquilado (14,24 mmol, 3,56 g) e o NaOH (35,6 mmol, 1,42 g), sendo ambos dissolvidos em 150 mL de THF e 20 mL de água. Então o sal de diazônio foi adicionado lentamente em banho de gelo e após adição completa, a reação é retirada do banho de gelo e mantida sob agitação a temperatura ambiente por mais 24 h. Depois desse tempo, parte do solvente é rotaevaporado, mais água adicionada a suspensão e o pH é ajustado a 7. O produto é extraído com 100 mL de acetato de

etila e esta fase é lavada com 3x100 mL de H₂O. A fase orgânica é seca com Na₂SO₄, o solvente evaporado e o produto purificado por coluna cromatográfica usando gradiente de CH₂Cl₂ a CH₂Cl₂/acetato de etila (99:1), obtendo-se um sólido alaranjado com rendimento de 9 % e p.f.: 115 °C. **RMN de ¹H** (CDCl₃ - 400 MHz) δ ppm: 0,88 (t, *J* = 6,8 Hz, 3H, -CH₃), 1,22-1,40 (m, 12H, -CH₂-), 1,48 (m, 2H, -CH₂-), 1,87 (m, 2H, -CH₂CH₂O-), 4,16 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H, -CH₂O), 6,30 (br, 1H, Ar-OH), 7,09 (d, *J* = 8,6 Hz, 1H, Ar-H), 7,49 (d, *J* = 2,0 Hz, 1H, Ar-H), 7,66 (dd, *J* = 8,6 Hz e *J* = 2,0 Hz, 1H, Ar-H), 7,68 (d, *J* = 5,0 Hz, 2H, Pir-H), 8,77 (d, *J* = 5,0 Hz, 2H, Pir-H). **¹³C RMN** (CDCl₃ - 100 MHz) δ ppm: 14,11; 22,67; 25,99; 29,04; 29,30; 29,34; 29,54; 31,87; 69,15; 102,49; 114,42; 116,22; 123,06; 146,48; 146,82; 150,69; 151,00; 157,47. **IV** (cm⁻¹, Pastilha de KBr): 3440 (estiramento O-H), 2947, 2918, 2849 (estiramento C-C alifático), 1280 (estiramento C-O).

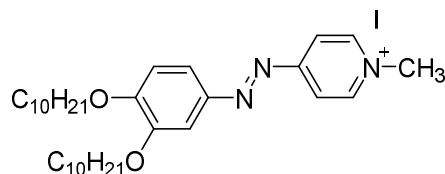
4-((3,4-bis(deciloxi)fenil)diazenil)piridina:



(5)

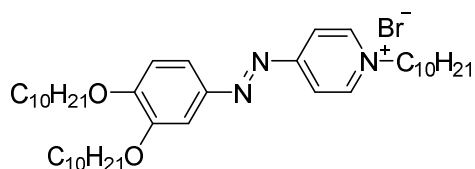
Para um balão de uma boca foram transferidos o 2-(deciloxi)-5-(piridin-4-ildiazenil)fenol (36,4 mmol, 4g), a butanona (150 mL), o 1-bromodecano (80 mmol, 17,6 g) e por fim o K₂CO₃ (145,6 mmol, 20,1 g). A reação é aquecida e posta sob refluxo e agitação magnética por 24h. O sistema foi resfriado, filtrado e concentrado, sendo purificado por coluna cromatográfica utilizando CH₂Cl₂ como eluente, obtendo-se um sólido alaranjado com p.f.: 39,7 °C (lit: 39 °C).¹²e rendimento 94 %. **¹H NMR** (CDCl₃ - 200 MHz) δ ppm: 0,88 (t, *J* = 6,9 Hz, 6H, CH₃), 1,23-1,58 (m, 28H, -CH₂-), 1,88 (m, 4H, -CH₂CH₂O-), 4,10 (m, 4H, -CH₂O-), 7,00 (d, *J* = 8,8 Hz, 1H, Ar-H), 7,49 (d, *J* = 2,2 Hz, 1H, Ar-H), 7,66 (m, 3H, Ar-H), 8,77 (d, *J* = 5,8 Hz, 2H, Pir-H). **IV** (cm⁻¹, Pastilha de KBr): 2955, 2920, 2849 (estiramento C-C alifático), 1266 (estiramento C-O).

Iodeto de (E)-4-((3,4-bis(deciloxi)fenil)diazenil)-1-metilpiridin-1-íio (NN-P-1I):



Num balão de 50 mL foi transferido o 4-((3,4-bis(deciloxi)fenil)diazenil)piridina (0,46 mmol, 0,230g), adicionado iodometano (2,3 mmol, 0,330g) e acetonitrila (10 mL). A reação prosseguiu a 70° C e agitação magnética por 24h, em seguida, solvente e iodometano foram evaporados a pressão reduzida. Produto se apresentou como um sólido avermelhado, em rendimento quantitativo. p.f.: Ver tabela 1. **¹H RMN** (CDCl₃ - 200 MHz) δ ppm: 0,88 (t, *J* = 6,8 Hz, 6H, -CH₃), 1,57-1,16 (m, 28H, -CH₂-), 1,88 (m, 4H, -CH₂CH₂O), 4,07 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H, -CH₂O), 4,15 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H, -CH₂O), 4,72 (s, 3H, Pir⁺-CH₃), 7,01 (d, *J* = 8,3 Hz, 1H, Ar-H), 7,45 (d, *J* = 2,0 Hz, 1H, Ar-H), 7,76 (dd, *J* = 8,3 Hz e *J* = 2,0 Hz, 1H, Ar-H), 8,24 (d, *J* = 6,8 Hz, 2H, Pir-H), 9,37 (d, *J* = 6,8 Hz, 2H, Pir-H). **¹³C RMN** (CDCl₃ – 50 MHz) δ ppm: 14,07; 22,65; 25,89; 26,01; 28,89; 28,96; 29,31; 29,37; 29,52; 29,54; 29,59; 31,87; 49,01; 69,17; 69,46; 102,32; 111,70; 120,02; 127,86; 147,20; 150,05; 156,58; 160,93.

Brometo de (E)-4-((3,4-bis(decilóxi)fenil)diazeil)-1-decilpiridin-1-íio (NN-P-10Br) (Sintetizado por Westphal, E.):



Num balão de fundo redondo de 25 mL foram adicionados a 4-((3,4-bis(deciloxi)fenil)diazenil)piridina (0,52 mmol, 0,26 g), 1-bromodecano (1,56 mmol, 0,34 g) e acetonitrila (10 mL). A mistura é aquecida até 90 °C e posta sob agitação por 48h, resfriada a temperatura ambiente, solvente foi evaporado a pressão reduzida. O sólido resultante foi purificado por coluna cromatográfica utilizando-se de gradiente de acetato de etila/metanol (de 100:0 a 95:5). Após a coluna, o produto é dissolvido em quantidade mínima de clorofórmio e 80 mL de hexano é adicionado.

Precipitado resultante é filtrado e se apresenta como um sólido vermelho com 73% de rendimento. p.f.: Ver tabela 1. **¹H RMN** (CDCl₃ – 200 MHz) δ ppm: 0,88 (m, 9H, -CH₃), 1,19–1,57 (m, 42H, -CH₂-), 1,87 (m, 4H, -CH₂CH₂O-), 2,05 (m, 2H, -CH₂CH₂Pir⁺-), 4,07 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H, -OCH₂-), 4,14 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H, -OCH₂-), 5,01 (t, *J* = 7,0 Hz, 2H, Pir⁺CH₂-), 7,01 (d, *J* = 8,6 Hz, 1H, Ar-H), 7,45 (d, *J* = 2,2 Hz, 1H, Ar-H), 7,75 (dd, *J* = 8,6 Hz e *J* = 2,2 Hz, 1H, Ar-H), 8,24 (d, *J* = 6,8 Hz, 2H, Pir-H), 9,50 (d, *J* = 6,8 Hz, 2H, Pir-H). **¹³C RMN** (CDCl₃ – 50 MHz) δ ppm: 13,98; 22,53; 22,57; 25,85; 25,96; 26,03; 28,87; 28,96; 29,02; 29,12; 29,25; 29,31; 29,34; 29,44; 29,49; 29,52; 31,72; 31,81; 31,94; 61,28; 69,15; 69,41; 102,58; 111,71; 120,01; 127,34; 146,80; 147,15; 150,03; 156,41; 160,83.

4.4 Caracterização Estrutural e das Propriedades Líquido-Cristalinas

Os compostos finais passaram por diversos estudos para avaliar temperaturas de transição, presença e tipo de mesofases geradas, bem como as energias envolvidas nestas transições. Estas características foram examinadas através de microscopia óptica de luz polarizada (MOLP) e varredura diferencial de calorimetria (DSC). A estabilidade térmica dos compostos também foi estudada, utilizando-se de análise termogravimétrica (TGA).

Estes resultados foram comparados a outras moléculas sintetizadas pelo grupo de pesquisa e propiciaram a publicação de um artigo em revista científica.²¹

5 Resultados e Discussão

5.1 Rotas Sintéticas

5.1.1 Compostos-alvo contendo o núcleo piridínico

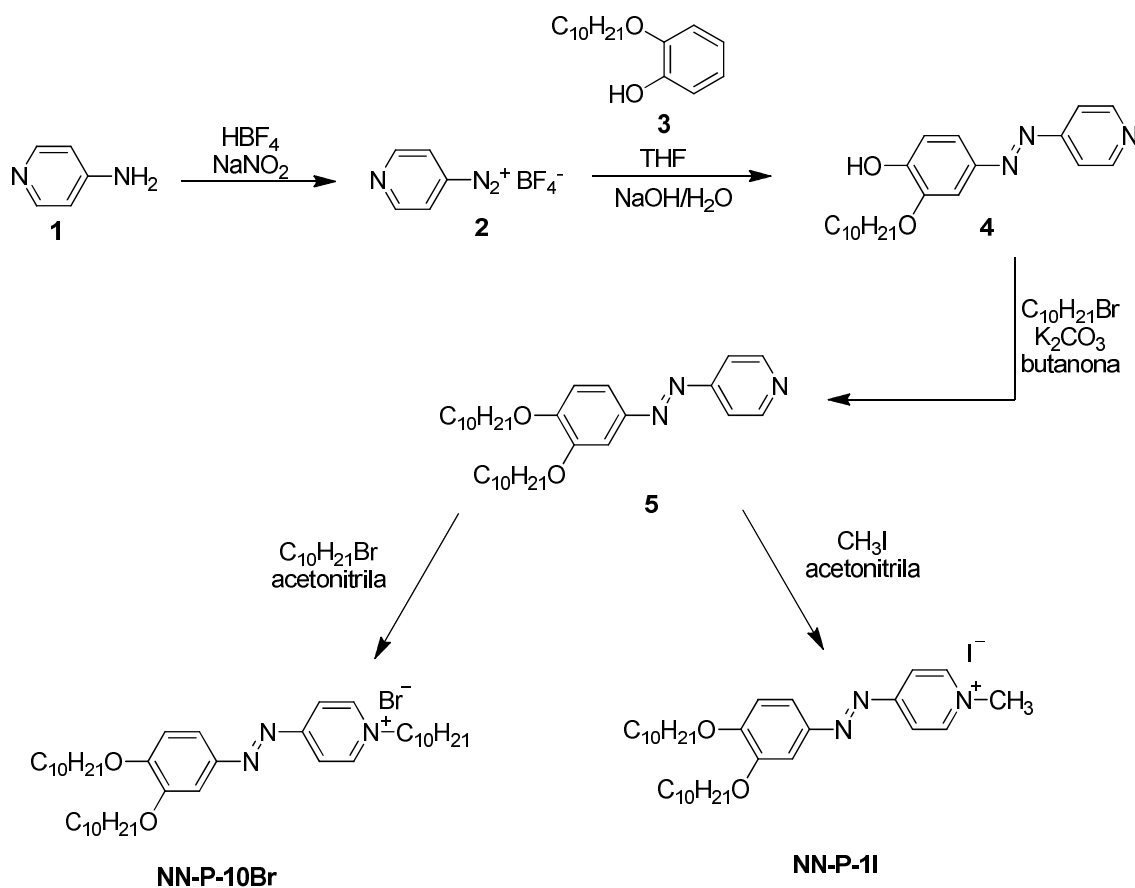
A metodologia empregada para a obtenção dos compostos piridínicos está demonstrada abaixo (Esquema 1). A primeira etapa envolve a preparação do sal de diazônio da 4-aminopiridina por meio da metodologia clássica com nitrito de sódio e utilizando-se o ácido tetrafluorobórico tanto como fonte de prótons como de

contraíons.¹³ Em seguida, o composto **3**, através do aumento do pH do meio para desprotonação da hidroxila, foi acoplado com o intermediário **2**.

O composto **3** foi previamente preparado utilizando-se o catecol, um equivalente de 1-bromodecano e uma base, no presente caso, K_2CO_3 , gerando dessa forma, o intermediário mono-alquilado do catecol, através da metodologia de Williamson.¹³

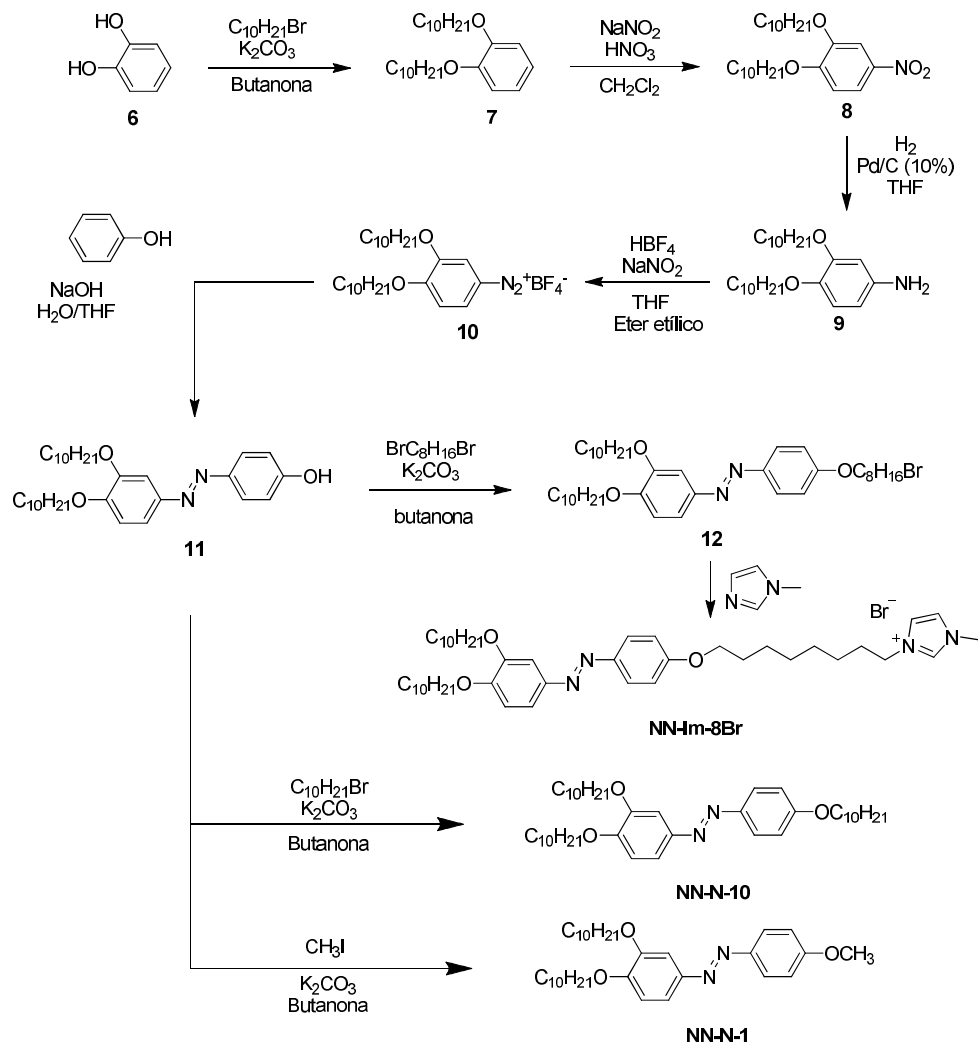
Após o acoplamento, o produto **4** foi novamente alquilado utilizando-se a mesma metodologia para a mono-alkilação do catecol, dando origem ao intermediário **5**, que na presença do agente alquilante (1-bromodecano ou iodometano) específico e temperaturas elevadas (80-90 °C) gerou as moléculas alvo **NN-P-10Br** e **NN-P-1I**.

Esquema 1: rota sintética para os compostos finais contendo o núcleo piridinico



5.1.2 Compostos-alvo neutros e contendo o núcleo imidazólico

Esquema 2: rota sintética para formação dos finais neutros e imidazólico



Como visto no esquema 2, a rota sintética para os compostos neutros e o final contendo imidazól é praticamente igual, somente variando a partir do intermediário **11**.

Esta rota começa pela alquilação do catecol (**6**), utilizando-se a metodologia de Williamson, para geração do intermediário **7**, que foi nitrado utilizando-se nitrito de sódio e ácido nítrico em diclorometano, resultando no composto **8**, que após hidrogenação catalítica com gás hidrogênio e paládio sobre carbono resultou em sua

respectiva amina (**9**). Este composto foi diazotizado por meio da mesma metodologia descrita anteriormente e acoplado com o fenol para gerar o composto azo contendo uma hidroxila livre (**11**).

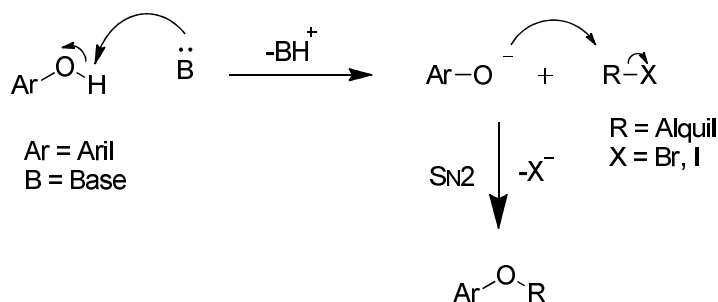
A partir deste ponto, a geração dos dois finais neutros ocorreu novamente pela metodologia de Williamson e depende do agente alquilante escolhido. A Reação de **11** com o 1-bromodecano deu origem ao **NN-N-10** enquanto o composto **NN-N-1** foi gerado a partir da utilização do iodometano. O composto **11** foi também alquilado com o 1,8-dibromooctano e, em seguida, reagido com o 1-metilimidazól para dar origem ao final **NN-Im-8Br**.

5.2 Discussão mecanística

5.2.1 Alquilação de Williamson

Várias etapas sintéticas na rota de preparação ocorrem por esta metodologia, em que um álcool reage com um haleto de alquila na presença de uma base, dando origem a formação de um éter, por S_N2 , como apresentado a seguir:¹³

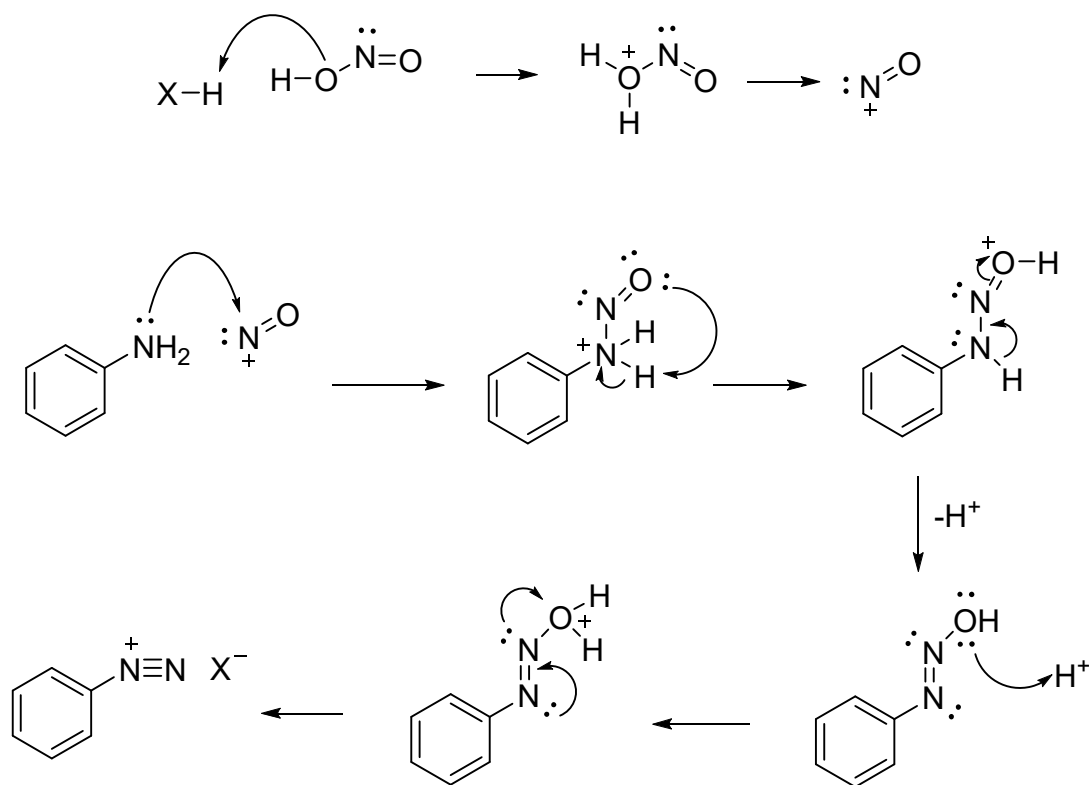
Esquema 3: Mecanismo S_N2 para a eterificação de Williamson.



5.2.2 Diazotização

A reação de uma amina com um sal de nitrito em meio ácido dá origem a um grupo diazonio ($-\text{N}_2^+$). Este grupo pode ser convertido em diversos outros grupos através de reações subseqüentes diversas, como a de Sandmeyer para formação de haletos ou reação com água para a formação de álcoois.¹³ O escopo do trabalho pretende realizar um acoplamento azo a partir do sal de diazônio. O mecanismo para a formação do sal de Diazônio encontra-se evidenciado a seguir:

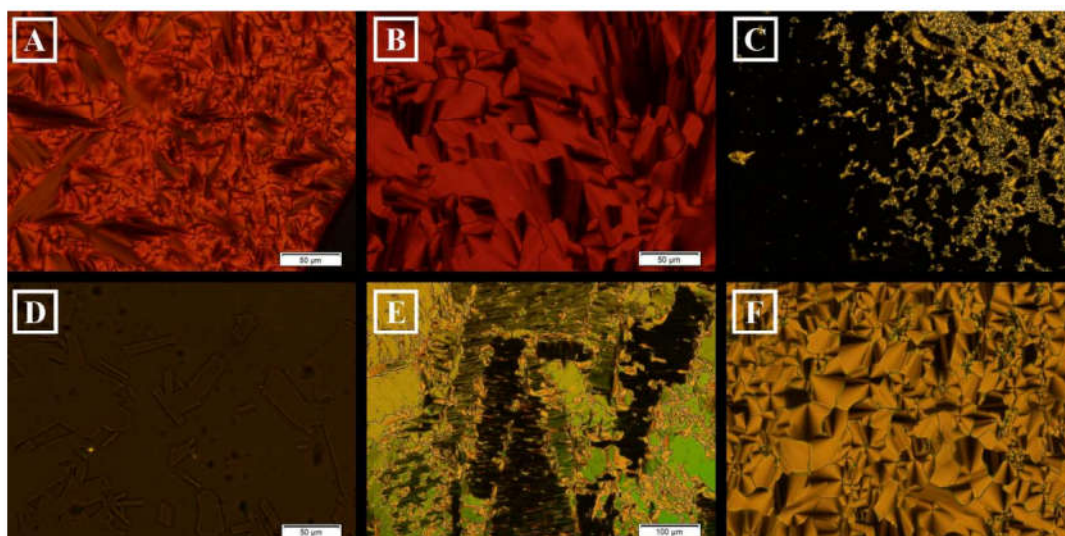
Esquema 4: mecanismo para a formação do sal de diazônio a partir de a anilina.



5.3 Propriedades líquido-cristalinas:

A figura 9 mostra as texturas observadas a partir do resfriando do líquido isotrópico por microscopia de luz polarizada. Para o composto **NN-P-10Br** (figura **9a**) a 105°C observou-se uma textura focal cônica típica de uma mesofase SmA ; para composto **NN-P-1I** (figura **9b**) a 150 °C mostra uma textura mais estruturada, lembrando uma textura pseudo focal cônica não conclusiva, assim esta mesofase esméctica não foi identificada. Já para o **NN-Im-8Br** (figura **9c**) a 133°C, observou-se durante o aquecimento uma mesofase SmA_2 . Na figura **9d** observa-se a transição de uma mesofase SmA_2 para uma mesofase do tipo cub no **NN-Im-8Br**, claramente identificada por seu aspecto homeotrópico da textura totalmente obscura, a 164°C durante o aquecimento; As figuras **9e** e **9f** mostra regiões diferentes para o **NN-Im-8Br** durante o resfriamento a 120 °C, mostrando texturas típicas de rearranjo de uma mesofase colunar.

Figura 9: Texturas observadas em MOLP, sendo (a) Uma mesofase do tipo SmA para o composto $NN-P-10Br$ a $105^{\circ}C$, resfriando a partir do isotrópico; (b) A mesofase não identificada no composto $NN-P-1I$ a $150^{\circ}C$ durante o resfriamento; (c) A mesofase SmA_2 no $NN-Im-8Br$ a $133^{\circ}C$ durante o aquecimento; (d) Transição de uma mesofase SmA_2 para uma do tipo cub no $NN-Im-8Br$ a $164^{\circ}C$ durante o aquecimento; (e) e (f) Regiões diferentes para o $NN-Im-8Br$ durante o resfriamento a $120^{\circ}C$, mostrando uma mesofase col.



A tabela 1 mostra as temperaturas e as energias envolvidas nas de transições de fase, assim como as temperaturas de decomposição. Podemos observar que os compostos iônicos apresentam temperaturas de decomposição relativamente baixas, por exemplo para o composto **NN-P-1I**, que decompõe a $161^{\circ}C$.

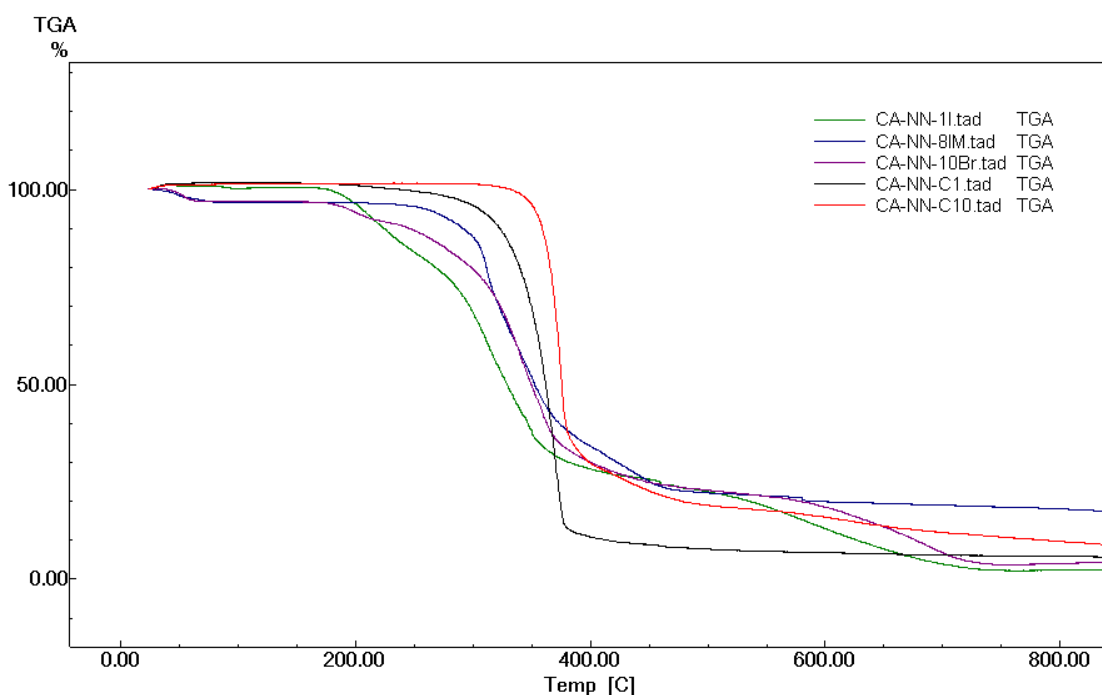
Tabela 1: propriedades térmicas das moléculas-alvo, com valores de entalpia para cada transição.

Composto	Transição ^{a, b} – Temp. (ΔH) ^c	T_{dec} ^{c, d}
NN-P-1I	Cr – 154 (7,7) – MesX - dec	161
NN-P-10Br	Cr – 86 (21,9) – SmA – 199 (1,2) – Iso	154
NN-Im-8Br	Cr – 105 (59,8) – Col – 125 (0,4) – SmA₂ – 164 (-) ^e – Cub –dec	204
NN-N-1	Cr – 75 (24,6) – Cr' – 81 (26,8) – Iso	154
NN-N-10	Cr – 76 (56,0) – Iso	253

^aCr e Cr' = fase cristalina; SmA = mesofase esméctica A; MesX = mesofase desconhecida; Col = Mesofase colunar; Cub = mesofase cúbica; Isso = líquido isotrópico, subscrito ₂ indica organização de bicamada. ^b Transições determinadas por DSC (temperatura de pico), durante primeiro aquecimento quando uma taxa de aquecimento/resfriamento de 10° min⁻¹. ^c Temperaturas em °C e ΔH em kJ mol⁻¹. ^d Determinado por TGA em atmosfera de nitrogênio com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹, se refere ao começo da decomposição térmica. ^e Não observada no DSC.

Pela figura 10, pode-se visualizar a perda de massa conforme o aumento da temperatura, que indica a degradação do composto. Nota-se que todos os compostos iônicos (**NN-Im-8Br**, **NN-P-10Br** e **NN-P-1I**) tem o começo de sua degradação térmica em uma temperatura inferior frente aos compostos neutros **NN-N-10** e **NN-N-10**. Porém o **NN-Im-8Br** tem uma temperatura de decomposição maior do que os outros compostos iônicos **NN-P-10Br** e **NN-P-1I**.

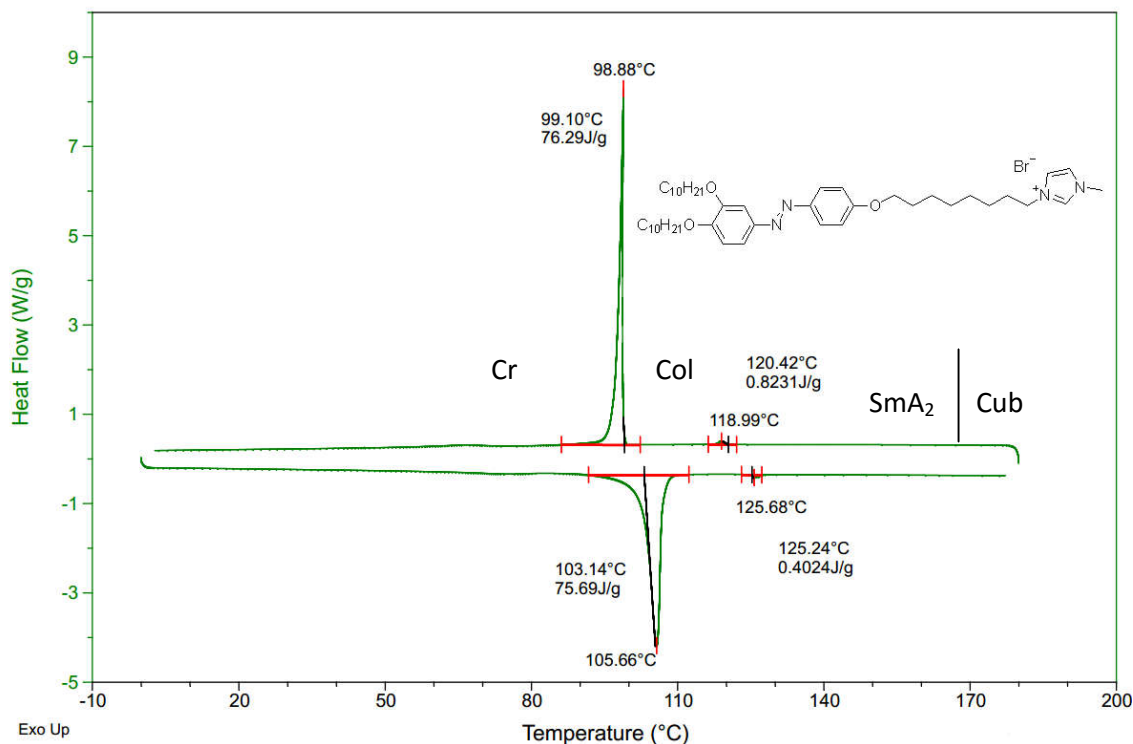
Figura 10: Termograma de TGA para os 5 compostos finais



Já na figura 11, pode-se observar as temperaturas e energias necessárias para as transições de fase para dois dos compostos iônicos (**NN-Im-8Br** e **NN-P-1I**). Nota-se que para o **NN-Im-8Br**, a transição Cr-Col requer uma alta energia (76,29 J/g), em função da reorganização estrutural necessária para esta transição, enquanto as outras transições, em que as molécula estão previamente arranjadas

na forma de camadas, requerem uma energia muito menor (0,8231 J/g para Col-SmA₂).

Figura 11: DSC para o **NN-Im-8Br**.



5.3.1 Presença da carga

Todas as moléculas alvo iônicas (**NN-Im-8Br**, **NN-P-10Br** e **NN-P-1I**) apresentaram comportamento mesomórfico, enquanto suas contra-partes (**NN-N-10** e **NN-N-10**) neutras não, o que sugere que a carga tem forte influência na presença de mesofases, isto vai se dar pelo fato de que as interações eletrostáticas favorecem o empacotamento correto das unidades mesogenicas, propiciando a formação de camadas. No entanto, é importante ressaltar que a presença da carga gera uma diminuição na estabilidade térmica das moléculas, pois a quaternização do nitrogênio do heterociclo induz uma desestabilização dos compostos, como observado na tabela 1 e nos gráficos de decomposição de TGA. Pode-se notar também que a presença de duas cadeias alcóxi dificulta o empacotamento cristalino, pois para os compostos que tem a mesma estrutura, porém somente uma cadeia

alcóxi, um dos compostos neutros apresentou comportamento líquido cristalino.²¹ Nota-se que o balanço entre interações atrativas e repulsivas vai gerar o comportamento líquido cristalino, visto que os compostos neutros, que tem somente interações moderadas do tipo π - π *stacking* e cadeias longas propiciando interações fracas do tipo van der Waals não geram comportamento mesomórfico, pode-se afirmar também que a segunda cadeia terminal vai dificultar as interações laterais entre os anéis aromáticos. Já nos compostos com carga, que apresentam o mesmo sistema, porém interações eletrostáticas fortes, o comportamento foi diferente, apresentando mesomorfismo.

5.3.2 Localização da carga

Pode-se notar que os compostos piridínicos **NN-P-10Br** e **NN-P-11** apresentam uma carga juntamente com o núcleo rígido da molécula, enquanto o composto **NN-Im-8Br** apresenta a carga depois de um grupo espaçador. Pode-se afirmar que a carga na posição mais afastada do núcleo aromático da molécula promove uma maior estabilidade do comportamento líquido cristalino, gerando um aumento na faixa de existência do mesomorfismo, bem como o aparecimento de novas mesofases, como a colunar e cúbica, e promove também um aumento de 50°C na temperatura de decomposição térmica dessa molécula. A mesofase cúbica se forma pela interação da parte carregada entre si, tendendo a se organizar de forma central, enquanto a cauda apolar vai interagir entre si nas extremidades da molécula. Desta forma, por suas características anfífilas propicia a segregação de fases, formando essa macroestrutura cúbica.

6 Conclusões

Neste trabalho, 5 novos azo compostos foram sintetizados, purificados e caracterizados, seguido de estudo de suas propriedades líquido cristalinas e estabilidades térmicas, de forma a investigar as relações de estrutura-atividade. Todos os compostos iônicos apresentaram mesofases, enquanto suas contra-partes neutras não, o que é um forte indicio que a carga promove a gênese de diversas mesofases. É importante notar que o local que a carga se encontra também pode

promover tipos diferentes de mesofases, pelo aumento do caráter anfifílico da molécula.

O grupamento azo é um cromóforo, e como é de se esperar, todos os compostos-alvo são de coloração intensa, que ocorre pelo fato do grupamento azo estar em ressonância com os dois sistemas aromáticos, promovendo um sistema conjugado, e que por consequência, diminui consideravelmente a energia necessária para uma transição do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$.

Todas as reações de O- e N-alquilação ocorreram com bons rendimentos, pelo fato de que a maior parte dos mecanismos ocorre por S_N2 , e o brometo ser um bom grupo de saída, por estabilizar facilmente a carga resultante. Os mecanismos que não ocorreram desta forma (diazotização e acoplamento azo) também tiveram bons rendimentos, pois ânions reativos foram gerados em *in situ*. O problema maior obtido foi durante a síntese do intermediário azopiridina**4**, em que foi necessário o emprego do catecol monoalquilado **3**, pois na reação feita com o catecol ou o dialcoxicatecol, intermediário **7**, nenhum produto foi observado. Isto ocorre pelo fato de o catecol com somente uma hidroxila livre ativa a posição para do anel, favorecendo o ataque ao sal de diazônio.

O estudo estrutura-atividade foi realizado com sucesso, notando-se como a modificação de características estruturais nas moléculas vão alterar suas mesofases. O principal fato observado foi que o grupo imidazólico em posições terminais tem um ótimo potencial de formação de mesofase, pois propiciou o aparecimento de mesofases únicas, bem como aumento considerável da estabilidade. Os CLI sintetizados contendo a piridina tem pouca aplicabilidade devido a sua baixa temperatura de decomposição e números limitados de mesofases. Este estudo foi expandido para além de o escopo deste trabalho com a publicação de um artigo científico com mais moléculas, aumentando consideravelmente o número de comparações que puderam ser realizadas, como a mudança no número de cadeias laterais ou do grupo conector.²¹

7 Referências Bibliográficas

1. PIKIN, S. & BLINOV, L. *Cristais Líquidos ao Alcance de Todos*. (1982).
2. Chandrasekhar, S. *Liquid Crystals*. **26**, (Cambridge University Press, 1992).
3. Karim, M. R. *et al.* Synthesis and characterization of azo benzothiazole chromophore based liquid crystal macromers: Effects of substituents on benzothiazole ring and terminal group on mesomorphic, thermal and optical properties. *Mater. Chem. Phys.* **140**, 543–552 (2013).
4. Rahman, M. L., Hegde, G., Sarkar, S. M. & Yusoff, M. M. Synthesis and photoswitching properties of azobenzene liquid crystals with a pentafluorobenzene terminal. *Chinese Chem. Lett.* **25**, 1611–1614 (2014).
5. Westphal, E., Henrique da Silva, D., Molin, F. & Gallardo, H. Pyridinium and imidazolium 1,3,4-oxadiazole ionic liquid crystals: a thermal and photophysical systematic investigation. *RSC Adv.* **3**, 6442–6454 (2013).
6. Goossens, K., Lava, K., Bielawski, C. W. & Binnemans, K. Ionic Liquid Crystals: Versatile Materials. *Chem. Rev.* **116**, 4643–4807 (2016).
7. Westphal, E. Síntese de cristais líquidos funcionalizados contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol. *Diss. - UFSC* (2013).
8. Binnemans, K. Ionic liquid crystals. *Chem. Rev.* **105**, 4148–4204 (2005).
9. Soberats, B., Yoshio, M., Ichikawa, T., Ohno, H. & Kato, T. Zwitterionic liquid crystals as 1D and 3D lithium ion transport media. *J. Mater. Chem.* **A3**, 11232–11238 (2015).
10. Rico-Lattes, I., Perez, E., Franceschi-Messant, S. & Lattes, A. Organized molecular systems as reaction media. *Comptes Rendus Chim.* **14**, 700–715 (2011).
11. Do, T. D. & Schmitzer, A. R. Intramolecular Diels Alder reactions in highly organized imidazolium salt-based ionic liquid crystals. *RSC Adv.* **5**, 635–639 (2015).
12. Kurihara, S. *et al.* Photoswitching properties of photonic band gap material containing azo-polymer liquid crystal. *Eur. Polym. J.* **43**, 4951–4960 (2007).
13. Bruice, P. Y. *Organic Chemistry*. (Prentice Hall, 2010).
14. Lehninger, A. L.; Nelson, D. L.; COX, M. M. *Lehninger Principles of Biochemistry*. (Worth Publishers, 2000).
15. Mansueto, M., Kreß, K. C. & Laschat, S. Sulfur makes the difference: Synthesis and mesomorphic properties of novel thioether-functionalized imidazolium ionic liquid crystals. *Tetrahedron* **70**, 6258–6264 (2014).

16. Kumar, S. & Pal, S. K. Synthesis and characterization of novel imidazolium-based ionic discotic liquid crystals with a triphenylene moiety. *Tetrahedron Lett.* **46**, 2607–2610 (2005).
17. Rettenmeier, E. *et al.* Imidazolium camphorsulfonamides: Chiral catanionic liquid crystals with tunable thermal properties. *J. Colloid Interface Sci.* **356**, 639–646 (2011).
18. Pană, A. *et al.* Effect of counterion on the mesomorphic behavior and optical properties of columnar pyridinium ionic liquid crystals derived from 4-hydroxypyridine. *J. Mol. Struct.* **1083**, 245–251 (2015).
19. Clinton, D. F. P. and R. o. Local Anesthetics. 3-Halo-4-dialkylaminoalkoxy-5-alkoxyanilines. *J. Org. Chem.* **27**, 218–226 (1962).
20. Yelamaggad, C. V, Achalkumar, A. S., Rao, D. S. S. & Prasad, S. K. A New Class of Discotic Mesogens Derived from {Tris}(N-salicylideneaniline)s Existing in C_{3h} and C_s Keto-Enamine Forms. *J. Org. Chem.* **72**, 8308–8318 (2007).
21. Filippi, N. G., Ovalle, S., Westphal, E. Study of the mesomorphic behaviour through the structure modification of azo and acetylene pyridinium and imidazolium-based ionic liquid crystals. *Liquid Crystals*, **8292**, 1-28, (2016).



Liquid Crystals



ISSN: 0267-8292 (Print) 1366-5855 (Online) Journal homepage: <http://www.tandfonline.com/doi/tlct20>

Study of the mesomorphic behaviour through the structure modification of azo and acetylene pyridinium and imidazolium-based ionic liquid crystals

Natan Glauber Filippi, Daniela Zambelli Mezalira, Saul Ovalle & Eduard Westphal

To cite this article: Natan Glauber Filippi, Daniela Zambelli Mezalira, Saul Ovalle & Eduard Westphal (2016): Study of the mesomorphic behaviour through the structure modification of azo and acetylene pyridinium and imidazolium-based ionic liquid crystals, *Liquid Crystals*, DOI: [10.1080/02678292.2016.1199817](https://doi.org/10.1080/02678292.2016.1199817)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/02678292.2016.1199817>

View supplementary material

Published online: 03 Jul 2016.

Submit your article to this journal

View related articles

View Crossmark data

Full Terms & Conditions of access and use can be found at
<http://www.tandfonline.com/action/journalInformation?journalCode=tlct20>

Download by: [University of Sussex Library]

Date: 04 July 2016, At: 01:01

Anexo I: Artigo publicado com as moléculas do presente trabalho.

